Untersuchungen

über die

Chinonoxime.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

JULIUS STRAUSS

von **Winterthur** (Ctn. Zürich).

Uster-Zürich

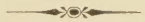
Druck von A. Diggelmann.

1889.

Untersuchungen

über die

Chinonoxime



Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

JULIUS STRAUSS

von **Winterthur** (Ctn. Zürich).

Uster-Zürich

Druck von A. Diggelmann.

1889.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn

Prof. Dr. H. Goldschmidt

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet

vom VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0017

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1887 bis März 1888 im chemisch-analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Hrn. Prof. Dr. **H. Goldschmidt**

meinen herzlichsten Dank auszusprechen für den liebenswürdigen Beistand, mit dem er mich bei der Ausführung dieser Arbeit beehrte.

Der Inhalt des ersten Abschnittes der Dissertation ist im wesentlichen bereits in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft Bd. XX pag. 1607 veröffentlicht.

I.

Untersuchungen über

Dinitrosoresorcin und Dinitrosoorcin.

Die Nitrosoderivate monovalenter Phenole sind schon von mehreren Chemikern hinsichtlich ihrer Constitution untersucht worden.

Herr Prof. *H. Goldschmidt,* auf dessen Veranlassung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, hat zuerst gezeigt, dass die Nitrosophenole als Chinonoxime aufzufassen sind, auf Grund der Entdeckung der Darstellbarkeit der Nitrosophenole aus Chinonen und salzsaurem Hydroxylamin.

So hat er[1]) bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Chinon einen Körper erhalten, der sich in seinen Eigenschaften identisch erwies mit dem von *Bacyer* und *Caro*[2]) entdeckten Paranitrosophenol.

[1]) BB XVII 213.
[2]) BB VII 809.

Weiter haben *Goldschmidt* und *Schmid* die Allgemeinheit dieser Bildungsweise der Nitrosophenole nachgewiesen und daraus den Schluss gezogen, dass sämmtliche Nitrosophenole als Chinonoxime anzusprechen sind. Weitere Beweise für diese Auffassung wurden aber von ihnen nur für die Ortho-Nitrosokörper der Naphtolreihe erbracht.

Sowohl β-Nitroso-α-Naphtol, als α-Nitroso-β-Naphtol liefern, wie *Goldschmidt*[1]) gefunden hat, ein und dasselbe Anhydrid $C_{10}H_6N_2O$, während zufolge der früheren Formel $C_{10}H_6\begin{cases}OH\\NO\end{cases}$ für diese Körper zwei isomere Anhydride erhalten werden sollten.

Sodann haben *Goldschmidt* und *Schmid*[2]) sowohl den Methyläther des β-Nitroso-α-Naphtols, als denjenigen des α-Nitroso-β-Naphtols reducirt und dabei Amidonaphtole erhalten, nicht aber, wie dies die alte Formel verlangen würde, anisidinartige Verbindungen.

Im Weiteren haben sie gefunden[3]), dass bei der Einwirkung von salzsaurem Methylhydroxylamin auf β-Naphtochinon ein Körper entsteht, der identisch ist mit dem von *Fuchs* entdeckten Methyläther des β-Nitroso-α-Naphtols.

Analog scheint sich α-Naphtochinon bei der Einwirkung von salzsaurem Methylhydroxylamin zu verhalten.

Während für die Ortho-Nitrosophenole die Chinonoximnatur durch diese Beweise festgestellt werden konnte, war bei den Para-Nitrosophenolen noch die Entstehung aus Chinonen das einzige Beweismittel für diese Ansicht.

Liebermann und *Ilinski*[4]) zeigten dann zuerst beim Polythymodioxim und nachher auch bei anderen Nitrosophenolen,

---

[1]) BB XVII 801.
[2]) BB XVIII 571.
[3]) BB XVIII 2224.
[4]) BB XVIII 3198.

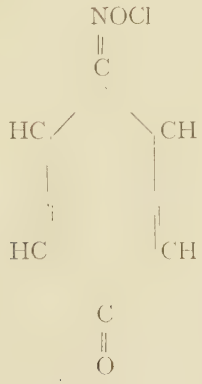
dass sie schwach basischen Charakter besitzen, indem sie von starker Salzsäure gelöst und durch Wasser wieder unverändert ausgefällt werden. Sie erklärten sich diese basischen Eigenschaften aus der Anwesenheit der Isonitrosogruppen und schlossen sich aus diesem Grunde der Ansicht an, in den Nitrosophenolen das Schema I

I.

II.

anzunehmen. Das Schema II erklärt die basische Natur der Verbindungen in keiner Weise.

R. Möhlau machte dann die Beobachtung, dass Nitrosophenole wie die Oxime leicht Unterchlorigsäureester bilden[1]) und fand diese Thatsache, sowie besonders die Spaltuug des Nitrosophenolunterchlorigsäureesters durch verdünnte Schwefelsäure in Chinon, Hydroxylamin und unterchlorige Säure am besten durch die Formel:



erklärbar.

[1]) BB XIX 280, BB XX, 1504.

Ein sicherer Beweis rührt aber erst von *Nietzki* und *Kehrmann*[1]) her, indem sie fanden, dass Nitrosophenol durch salzsaures Hydroxylamin in Chinondioxim

verwandelt wird, welche Reaction nur unter zu Grundelegung der Chinonoximformel verständlich ist.

Viel weniger als mit den Nitrosoderivaten monovalenter Phenole hat man sich bis jetzt mit den nitrososubstituirten polyvalenten Phenolen bezüglich ihrer Constitution beschäftigt.

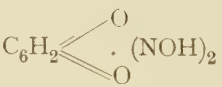
Auch hier frägt es sich, ob in diesen Körpern die Nitroso- oder die Isonitrosogruppe enthalten sei.

Herr Prof *H. Goldschmidt* hat schon im Wintersemester 1885/86 das Studium des Dinitrosoresorcins begonnen in der Absicht, zu einer Lösung in dieser Frage zu kommen, zuerst gemeinschaftlich mit Herrn Dr. *Hermann*, später mit Herrn *M. Hönig*.

Wird das Dinitrosoresorcin als ein Nitrosokörper betrachtet, so kommt ihm die Formel:

$$C_6H_2(NO)_2(OH)_2$$

zu, wird es aber als Isonitrosokörper aufgefasst, so besitzt es die Formel:

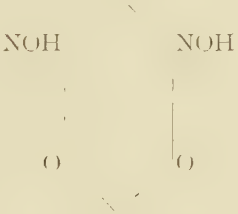


Nach dieser Formel wäre es, wie die anderen in dieser Abhandlung besprochenen Körper als ein Derivat eines **„Dichinoyls“** $C_6H_2O_4$, und zwar als Dichinoyldioxim zu betrachten.

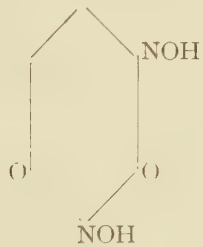
Nach seiner Bildung aus dem Resorcin müssten in diesem Fall die α-Chinonsauerstoffe, die den Hydroxylgruppen

[1]) BB XX 613.

ihre Entstehung verdanken, in der Metastellung stehen. Die Stellung der Isonitrosogruppen ist von vornherein unentschieden. Entweder ist jede NOH-Gruppe in Parastellung zu einem Sauerstoff getreten, wie dies bei der Bildung der Chinonoxime aus den monovalenten Phenolen der Benzolreihe geschieht. Dann ist die Formel des Dinitrosoresorcins, als Isonitrosokörper aufgefasst, durch folgendes Schema auszudrücken:



Es könnten aber auch die Isonitrosogruppen so eingetreten sein, dass ein benachbartes Tetrasubstitutionsprodukt entstanden ist. Dann wäre die Formel zu schreiben:



In jedem Falle muss dann das Dinitrosoresorcin nach seiner Constitution in seinem Verhalten Aehnlichkeit mit den Ortho-Nitrosonaphtolen haben, da ja ein Ketonsauerstoff und eine Isonitrosogruppe benachbart stehen. Es war zu erwarten, dass es wie diese leicht Sauerstoff gegen eine Oximidogruppe

austausche. Daher wurde die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dinitrosoresorcin untersucht.

Hierbei zeigte sich in der That, dass eine sehr stickstoffreiche Verbindung entsteht; da aber die Isolirung derselben Schwierigkeiten bereitete, wurden die Versuche damals abgebrochen.

Die Untersuchung wurde nun von mir wieder aufgenommen und zwar zuerst statt mit Dinitrosoresorcin mit **Dinitrosoorcin**, seinem Homologen, in der Hoffnung, dass möglicherweise die oben erwähnten Uebelstände sich hier weniger zeigen würden. In der That machte sich dann auch später mehrere Male bemerkbar, dass bei den Derivaten des Orcins die Reactionen besser vor sich gehen und die Reactionsprodukte leichter rein zu erhalten sind, als bei den aus Resorcin dargestellten Körpern, es wurden daher auch die folgenden Untersuchungen mehr auf die Orcinabkömmlinge beschränkt.

Das als Ausgangsmaterial dienende Dinitrosoorcin wurde nach der Vorschrift von *Stenhouse* und *Groves*[1]) aus Orcin und Nitrosylschwefelsäure bereitet.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 188, 353.

Toludichinoyltetroxim.

2 gr. Dinitrosoorcin wurden mit 15 ccm. Alkohol, worin es sehr wenig löslich ist, übergossen. Zu der Mischung wurden 2 gr. festes salzsaures Hydroxylamin gegeben, worauf auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Nach einiger Zeit trat vollständige Lösung ein. Wurde dann weiter erwärmt, so begann die Flüssigkeit lebhaft zu stossen unter Abscheidung eines festen gelben Körpers, der sich im Aussehen nicht vom Dinitrosoorcin unterschied. Derselbe war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich, Alkalien lösten ihn mit brauner Farbe, Säuren fällten ihn aus einer solchen Lösung wieder unverändert aus. Beim Erhitzen schwärzte und zersetzte er sich gegen 210°, ohne vorher zu schmelzen. Da bei der Schwerlöslichkeit der Verbindung eine Reinigung durch Umkrystallisiren nicht möglich war, so wurde das direkt erhaltene Product nach Auswaschen mit Alkohol und Wasser der Analyse unterworfen.

0,0986 gr. Substanz gaben bei 16° und 718 mm. Barometerstand 23,3 cbcm. feuchten Stickstoff.

	Berechnet für $C_7H_8N_4O_4$	Gefunden
N	26,43%	25,99%

Es hatte sich demnach die Verbindung:

$$CH_3 . C_6H(NOH)_4$$

gebildet, die ihrer Structur nach als

Toludichinoyltetroxim

zu betrachten wäre.

Anhydrid des Toludichinoyltetroxims.

Das Toludichinoyltetroxim musste ähnliche Eigenschaften zeigen wie das β-Naphtochinondioxim von *H. Goldschmidt* und *H. Schmid*[1]).

Es war zu erwarten, dass je zwei Paare Isonitrosogruppen, die sich in Orthostellung zu einander befinden, leicht Wasser abspalten würden, wie β-Naphtochinondioxim leicht in das Anhydrid:

$$C_{10}H_6\begin{cases} N \\ N \end{cases}>O$$

übergeht.

Ein solches Anhydrid wurde auch wirklich erhalten; während aber das β-Naphtochinondioxim sich durch eine grosse Tendenz in das Anhydrid überzugehen auszeichnete (schon beim Stehenlassen der alkalischen Lösung, besonders aber beim Erwärmen bildet es sich), war diese Eigenschaft beim Toludichinoyltetroxim nicht zu konstatiren, vielmehr musste hier Essigsäureanhydrid zu Hülfe genommen werden.

Das Toludichinoyltetroxim wurde zum Zwecke der Ueberführung in sein Anhydrid mit Essigsäureanhydrid gekocht, bis es sich nach einiger Zeit vollkommen aufgelöst hatte. Die klare Flüssigkeit wurde dann in verdünnte Natronlauge gegossen, wobei sich ein Oel ausschied, das beim Schütteln zu einer festen Masse erstarrte. Der entstandene Körper wurde zum Zwecke seiner Reinigung zuerst von der alkalischen Flüssigkeit durch Filtration getrennt, mit Wasserdämpfen, mit denen er sehr leicht flüchtig ist, überdestillirt, dann aus Benzol, indem es sehr leicht löslich ist und zuletzt aus Aether umkrystallisirt.

[1]) BB XVII 2066.

Es wurden auf diese Weise flache, weisse Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 47° besassen.

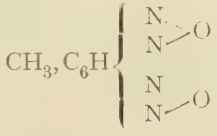
Die Analyse zeigte auch, dass wirklich Wasserabspaltung eingetreten war.

I. 0,1768 gr. Substanz gaben 0,3074 gr. Kohlensäure und 0,0390 gr. Wasser.

II. 0,0990 gr. Substanz gaben 29,3 cbcm. Stickstoff bei 210° und 721 mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_7H_4N_4O_2$	Gefunden I.	II.
C	47,72 %	47,42 %	—
H	2,27 %	2,45 %	—
N	31,82 %	—	31,91 %

Die Formel der neuen Verbindung würde also die folgende sein:



Oxydation des Toludichinoyltetroxims.

Bei der grossen Aehnlichkeit des Toludichinoyltetroxims mit dem β-Naphtochinondioxim war im Weiteren zu erwarten, dass es sich auch bei der Oxydation diesem ähnlich verhalten werde.

Koreff[1]) fand bei seinen Untersuchungen über die Oxydation von β-Naphtochinondioxim in alkalischer Lösung mit Fenidcyankalium, dass ein Körper entsteht, der sich von der

[1]) BB XIX 176.

ursprünglichen Verbindung durch Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen unterscheidet und die Formel besitzt:

$$C_{10}H_6N_2O_2$$

Dass bei der Oxydation, die, wie *Koreff* erwähnt, auch bei Anwendung beinahe sämmtlicher anderer Oxydationsmittel stattfindet, nur die beiden Wasserstoffatome der Isonitrosogruppe, nicht aber diejenigen des Naphtalinkerns angegriffen werden, bewies er dadurch, dass das analog constituirte β-Diphenylglyoxim:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C\,NOH \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 . C\,NOH \end{array}$$

ebenfalls zwei Wasserstoffe bei der Oxydation verliert, und in die Verbindung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C\,NO \\ \qquad\quad | \quad\; | \\ C_6H_5 . C\,NO \end{array}$$

übergeht. Er nahm daher für die Verbindung $C_{10}H_6N_2O_2$ die Formel:

$$C_{10}H_6 \begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup NO \\ \qquad\quad | \\ \diagdown\!\!\diagdown NO \end{array}$$

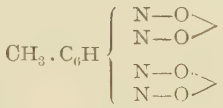
an.

Es war zu erwarten, dass auch das Toludichinoyltetroxim bei der Oxydation eine ähnlich constituirte Verbindung liefern werde, welche Vermuthung der Versuch auch bestätigte.

Als zu einer Lösung dieses Körpers in Kalilauge eine heisse Lösung von Ferridcyankalium zugefügt wurde, schied sich ein gelblicher Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt wurde.

Der Körper, der als

Tetranitrosotoluol,



aufzufassen ist, bildet schwach gelblich gefärbte, durchsichtige Nadeln, die bei 103° schmelzen. Die Verbindung ist ziemlich zersetzlich; wenn man sie in feuchtem Zustande an der Luft liegen lässt, färbt sie sich roth.

Die Analyse zeigte auch, das die erwartete Verbindung entstanden war.

I. 0,0715 gr. Substanz gaben 18 cbcm. feuchten Stickstoff bei 19° und 718 mm. Barometerstand.

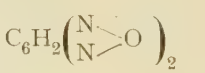
II. 0,0557 gr. Substanz gaben 14,3 cbcm. feuchten Stickstoff bei 21° und 719 mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_7H_4N_4O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
N	26,92%	27,28%	27,60%

Einwirkung von salzs. Hydroxylamin auf Dinitrosoresorcin.

In gleicher Weise wie die beschriebenen Abkömmlinge des Dinitrosoorcins wurden nun auch Derivate des Dinitrosoresorcins dargestellt. Wie oben schon mitgetheilt wurde, ist schon früher beobachtet worden, dass dieser Körper mit salzs. Hydroxylamin behandelt in eine stickstoffreiche Verbindung übergeht.

Durch ganz analoges Verfahren wie beim Dinitrosoorcin wurde das Dinitrosoresorcin beim Kochen mit salzs. Hydroxylamin ein dem Toludichinoyltetroxim sehr ähnlicher Körper erhalten. Die Reaction verläuft hier langsamer und eine Ausscheidung eines Niederschlages beim Kochen war kaum zu bemerken, immerhin trat Bildung eines Dichinoyltetroxims ein; denn aus dem gelben Niederschlag, der beim Eingiessen der Reactionsflüssigkeit in Wasser ausfiel, liess sich ein **Dichinoyltetroximanhydrid**



gewinnen.

Beim Kochen des gelben Reactionsproductes mit Essigsäureanhydrid, Neutralisiren mit Natronlauge und Ueberdestilliren mit Wasserdampf wurde wieder ein Product erhalten, das die grösste Aehnlichkeit mit dem Anhydrid des Toludichinoyltetroxim zeigte.

Der durch Umkrystallisiren aus Aether und Benzol gereinigte Körper, das

Anhydrid des Dichinoyltetroxims

bildet weisse Nadeln, die bei 610 schmolzen.

Die Analyse ergab:

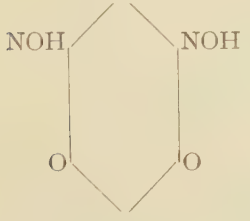
I. 0,1273 gr. Substanz gaben 0,2044 gr. Kohlensäure und 0,0168 gr. Wasser.

II. 0,0852 gr. Substanz gaben 27,3 cbcm. feuchten Stickstoff bei 17^0 und 717 mm. Barometerstand.

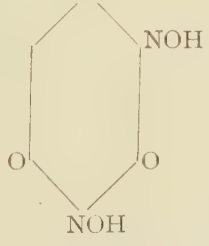
	Berechnet für $C_6H_2N_4O_2$	Gefunden I.	II.
C	44,44 %	43,79 %	—
H	1,23 %	1,47 %	—
N	34,57 %	—	34,76 %

Die in der Einleitung geäusserte Vermuthung, dass Dinitrosoresorcin und Dinitrosoorcin als Chinonoxime zu betrachten seien, ist durch meine Versuche bestätigt worden. Die Reactionsfähigkeit der Körper mit Hydroxylamin beweist, dass in ihnen Ketonsauerstoffe enthalten sind.

Demnach sind die alten Formeln wirklich zu verlassen und diese Verbindungen als Dichinoyldioxime zu betrachten. Es bleibt nun noch zu entscheiden, welches der beiden in der Einleitung gegebenen Schemen:



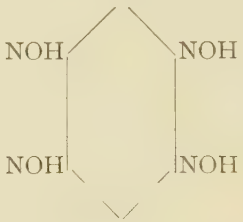
I.



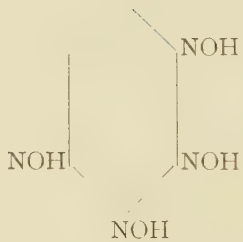
II.

die wahre Constitution ausdrückt.

Die Tetroxime, die durch die Einwirkung von Hydroxylamin entstehen, lassen durch ihr Verhalten nicht entscheiden, welches die richtige Formel ist. Sie reagiren analog den Ortho-Dioximen, wie z. B. β-Naphtochinondioxim, indem sie Anhydride liefern. Es passt also z. B für das Dichinoyltetroxim sowohl die Formel:



als auch die Formel:

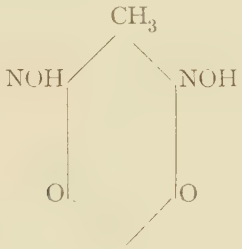


Ich war Anfangs der Meinung, dass die unter I. angeführte Formel des Dinitrosoresorcins die richtige sei.

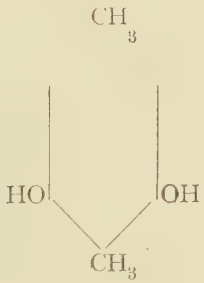
Wenn auf gewöhnliches Phenol z. B. salpetrige Säure einwirkt, so tritt unter Bildung von Chinonmonoxim die Isonitrosogruppe in Para-Stellung zum Sauerstoff, und es hat sich ganz ausnahmslos gezeigt, dass bei den Homologen des Phenols, sofern in ihnen die Para-Stelle frei ist, gerade diese bei der Nitrosirung von der NOH-Gruppe aufgesucht wird. Es schien mir daher wahrscheinlich, dass auch bei der

Nitrosirung des Resorcins die zwei Isonitrosogruppen in die Para-Stellung zu den zwei Sauerstoffen eintreten, dann kommt man eben zur Formel I.

Das Dinitrosoorcin wäre dann zu schreiben:

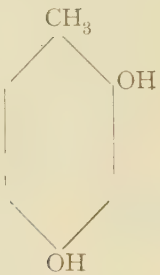


v. Konstanecki hat es aber später sehr wahrscheinlich gemacht, dass die benachbarte Formel II die richtige ist. Wenn bei den Meta-Dioxybenzolen der Eintritt der NOH-Gruppe nach demselben Gesetz erfolgt, wie bei den monovalenten Phenolen, so war zu erwarten, dass aus dem Para-Xylorcin



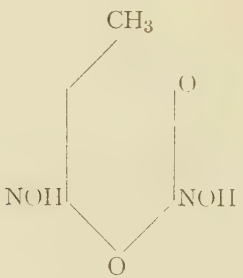
ein Diisonitrosokörper entsteht; es sind ja in dieser Verbindung die beiden in Para-Stellung zu den Hydroxylen befindlichen Plätze unbesetzt.

Anderseits konnte das Cresorcin:



dann nur ein Mononitrosoderivat liefern, da ja die zweite der beiden Para-Stellen durch die Methylgruppe besetzt ist. Als aber *v. Kostanecki* die Nitrosirung dieser beiden meta-Dioxylbenzole vornahm, kam er gerade zum entgegengesetzten Resultat. Para-Xylorcin lieferte ein Mononitrosoproduct, Cresorcin ein Dinitrosoproduct.

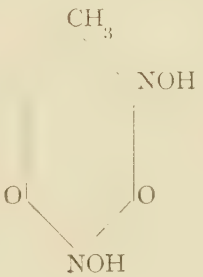
Daraus geht hervor, dass bei der Nitrosirung der Metadioxylbenzole nicht symmetrische, sondern benachbarte Tetrasubstitutionsproducte entstehen. Das Dinitrosocresorcin von *v. Kostanecki* kann keine andere Formel besitzen, als die folgende:



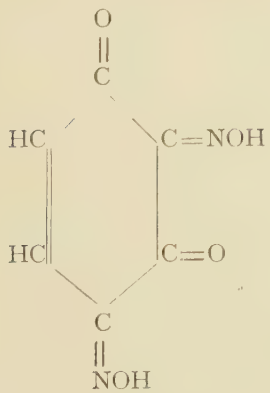
Im Para-Xylorcin kann durch die Stellung der beiden Methylgruppen ein benachbartes Tetrasubstitutionsproduct nicht

entstehen, daher geht bei der Einwirkung der salpetrigen Säure die Reaction nur bis zur Bildung eines Mononitrosokörpers.

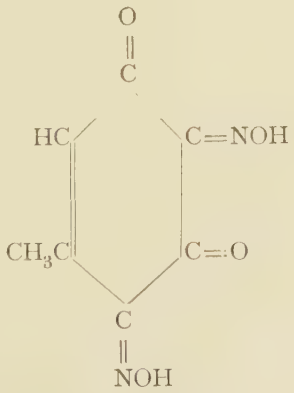
Ueberträgt man nun die Ergebnisse von *v. Kostanecki's* Arbeiten auf das Dinitrosoresorcin, so sieht man, dass demselben die Formel II zukommen muss; in analoger Weise muss auch das Dinitrosoorcin constituirt sein.



Es sind also das Dinitrosoresorcin und Dinitrosoorcin Körper von folgender Formel:

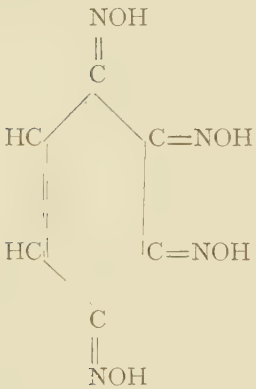


Dinitrosoresorcin

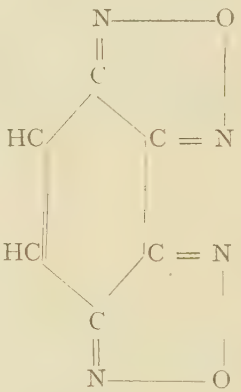


Dinitrosoorcin

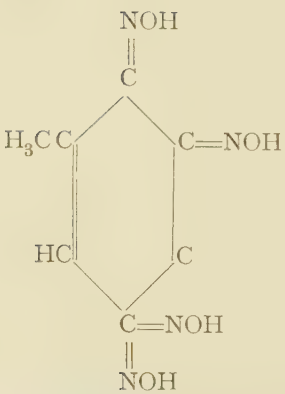
Die in dieser Abhandlung beschriebenen neuen Derivate müssen dann folgende Formeln besitzen



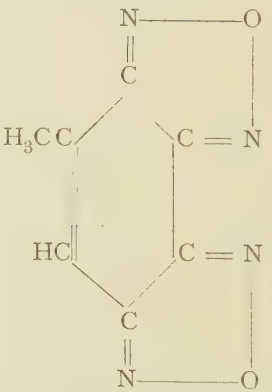
Dichinoyltetroxim



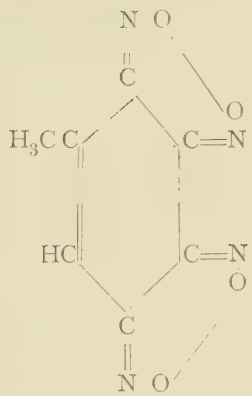
Anhydrid



Toludichinoyltetroxim



Anhydrid



Tetranitrosotoluol.

Es ist also durch meine Untersuchungen bewiesen, dass Dinitrosoresorcin und Dinitrosoorcin nicht zwei Hydroxylgruppen und zwei Nitrosogruppen, sondern zwei Ketonsauerstoffe und zwei Isonitrosogruppen enthalten.

Die Stellung derselben ist durch *v. Kostanecki's* Arbeiten aufgeklärt.

II.

Ueber die Einwirkung von

Phenylisocyanat auf Chinonoxime und Isonitrosoketone.

Die Eigenschaften der Aldoxime und Acetoxime mit Phenylisocyanat in Reaction zu treten unter Bildung von Phenylcarbanilsäureestern ist von *W. Schulthess*[1]) beschrieben worden.

Es war zu erwarten, dass auch die ähnlich constituirten Chinonoxime mit diesem Körper zu reagiren vermöchten.

Der Versuch hat die Richtigkeit dieser Vermuthung bestätigt, indem es sich zeigte, dass die Chinonoxime in gleicher Weise Carbanil-Chinonoxime zu liefern im Stande sind.

Carbanil wirkt in der Weise auf diese Körper ein, dass sich gleiche Molekule von Chinonoxim und Carbanil unter Bildung eines Phenylcarbaminsäurederivates an einander addiren.

Wurde z. B. das gewöhnliche Chinonoxim (Nitrosophenol) angewandt, so verlief die Reaction in folgender Weise:

$$C_6H_4 \begin{cases} O \\ NOH \end{cases} + C_6H_5NCO = C_6H_4 \begin{cases} O \\ N.O.CONHC_6H_5 \end{cases}$$

[1]) Inauguraldissertation, Basel 1888.

Die Carbanilchinonoxime sind sämmtlich gelb gefärbte Körper, die leicht zersetzlich sind. Schon beim Kochen mit Alkohol werden sie unter Rückbildung des Chinonoxims gespalten. Werden sie mit Alkalien übergossen, so lösen sie sich rasch auf. Die Lösung enthält aber nicht mehr die unveränderte Substanz, sondern das Chinonoxim. Wird sie mit Aether ausgeschüttelt, so wird ihr Anilin entzogen, demnach reagiren Alkalien in folgender Weise auf die Carbanilchinonoxime:

$$C_6H_4\begin{cases} O \\ \\ N.O.CONHC_6H_5 \end{cases} + 3\,NaOH =$$

$$C_6H_4\begin{cases} O \\ \\ NONa \end{cases} + C_6H_5NH_2 + Na_2CO_3 + H_2O$$

Die von Chinonoximen der Benzolreihe sich ableitenden Glieder dieser neuen Körperklasse geben beim Behandeln mit Phenol und Schwefelsäure die *Liebermann'sche* Reaction, was jedenfalls durch eine Spaltung durch die Schwefelsäure zu erklären ist.

I. Carbanilchinonoxim.

Chinonoxim und Phenylisocyanat wurden in Benzollösung vereinigt und die Mischung gelinde erwärmt.

Bald schieden sich dunkle Krystalle ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol unter Zuhülfenahme von Thierkohle gereinigt wurden.

So wurden gelbe kurze Prismen erhalten, die sich bei ca. 112° bräunten und bei ca. 160° zersetzt waren, ohne vorher zu schmelzen.

Die Analyse stimmte auf die Formel:

$$C_6H_4\begin{cases} O \\ NO.CONHC_6H_5 \end{cases}$$

0,1460 gr. Substanz gaben 0,3422 gr. Kohlensäure und 0,0510 gr. Wasser.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2O_3$	Gefunden
C	64,46 %	63,92 %
H	4,13 %	3,88 %

2. Carbanilthymochinonoxim

$$C_{10}H_{12}\begin{cases} O \\ NO.CONHC_6H_5 \end{cases}$$

Thymochinonoxim wurde in ganz gleicher Weise, wie bei obiger Verbindung angegeben ist, der Einwirkung von Phenylcyanat ausgesetzt. Das mehrmals aus Benzol umkrystallisirte Einwirkungsproduct bildete lange, gelbe, durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkte 131—132°.

Durch die Analyse wurde es als Carbanilthymochinonoxim erkannt.

0,1174 gr. Substanz gaben 9,6 cc. feuchten Stickstoff bei 9° und 730 mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2O_3$	Gefunden
N	9,39 %	9,43 %

3. Carbanil-α-Naphtochinonoxim.

Diese Verbindung bildet gelbe Prismen, die sich bei ca. 160° dunkel färben und bei 170° schmelzen. Da sie aus α-Naphtochinonoxim:

$$C_{10}H_6\begin{cases} O\,\alpha \\ NOH\,\alpha \end{cases}$$

entsteht, kommt ihr die Formel:

$$C_{10}H_6\begin{cases} O\,\alpha \\ N.O.CONHC_6H_5\,\alpha \end{cases}$$

zu.

0,1134 gr. Substanz gaben 9,4 cc. feuchten Stickstoff bei 12° und 722 mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2O_3$	Gefunden
N	9,59 %	9,34 %

4. Carbanil-β-Naphtochinon-β-Oxim.

Das Reactionsproduct von β-Naphtochinon-β-Oxim (β-Nitroso-α-Naphtol)

$$C_{10}H_6\begin{cases} O\,\alpha \\ N.O.CONHC_6H_5\,\beta \end{cases}$$

bildet grüngelbe mikroscopische Prismen, die sich bei 119° bis 120° zersetzen.

5. Carbanil-β-Naphtochinon-α-Oxim.

Diese Verbindung bildet sich sehr leicht schon in der Kälte, wenn die Benzollösung von Phenylcyanat und β-Naphtochinon-α-Oxim (α-Nitroso-β-Naphtol) vereinigt werden.

Der mehrmals aus Benzol umkrystallisirte Körper bildet rein gelbe, feine, verfilzte Nädelchen, die bei 126—128° schmelzen. Seiner Entstehung nach muss ihm die Formel

$$C_{10}H_6\begin{cases} O\,\beta \\ NO\,.\,CONHC_6H_5\,\alpha \end{cases}$$

zukommen.

I. 0,1462 gr. Substanz gaben 0,3762 gr. Kohlensäure und 0,0575 gr. Wasser.

II. 0,1608 gr. Substanz gaben 13,6 cc. feuchten Stickstoff bei 13° und 733 mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2O_3$	Gefunden I.	II.
C	69,86 %	70,18 %	—
H	4,11 %	4,37 %	—
N	9,59 %	—	9,63 %

Da das β-Naphtochinon-α-Oxim sehr leicht mit Hydroxylamin zu reagiren vermag, schien es wahrscheinlich, dass auch das zugehörige Carbanilchinonoxim von Hydroxylamin angegriffen werde. Dann hätte eine Verbindung von der Formel:

$$C_{10}H_6\begin{cases} NOH\,\beta \\ NOCONH\,.\,C_6H_5\,\alpha \end{cases}$$

entstehen müssen, vielleicht auch ein Anhydrid derselben, dem dann die Formel:

$$C_{10}H_6\begin{cases} N \diagdown \beta \\ NOCO\,.\,NC_6H_5\,\alpha \end{cases}$$

zukommen müsste.

Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass das Carbanilnaphtochinonoxim mit salzsaurem Hydroxylamin gemengt und mit Alkohol übergossen wurde. Die Mischung wurde dann einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, sodann in Wasser gegossen. Hierbei fiel wenig von einem hellgelben festen Körper aus, in reichlicherer Menge schied sich ein dunkles Oel aus, das bei längerem Stehen erstarrte. Da eine Trennung der ausgeschiedenen Producte durch Krystallisation nicht wohl anging, wurde die Reactionsmasse mit Wasserdampf destillirt. Es ging ein Oel über, das bald zu feinen, gelben Nädelchen erstarrte. Diese wurden aus Benzol, worin sie sehr leicht löslich sind, umkrystallisirt. Sie zeigten den Schmelzpunkt 56° und besassen der Analyse zufolge die Formel:

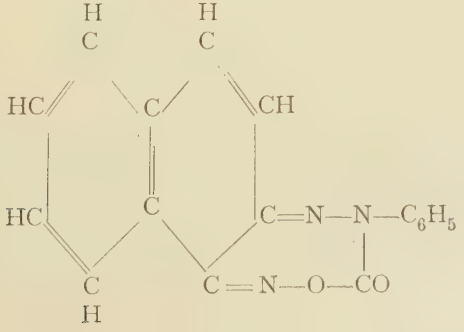
$$C_{17}H_{11}N_3O_2$$

I. 0,095 gr. Substanz gaben 13,1 cc. feuchten Stickstoff bei 16° und 704 mm. Barometerstand.

II. 0,094 gr. Substanz gaben 13,1 cc. feuchten Stickstoff bei 15° und 707 mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{17}H_{11}N_3O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
N	14,53 %	14,86	15,16 %

Ihrer Entstehung nach kommt der Verbindung folgende Formel zu:



Im Anschluss an die Untersuchung der Chinonmonoxime ist dann auch das Verhalten des β-Naphtochinondioxims $C_{10}H_6(NOH)_2$ und des Toludichinoyltetroxims $CH_3 . C_6H(NOH)_4$ gegen Phenylcyanat geprüft worden.

β-Naphtochinondioxim und Phenylcyanat.

Wird Phenylcyanat (2 Mol.) zu einer Lösung von β-Naphtochinondioxim (1 Mol.) in Benzol gegeben, so scheidet sich nach kurzem Erwärmen ein Niederschlag aus. Von diesem wurde nach dem Erkalten abfiltrirt. Er zeigte sich sehr schwer löslich in Benzol, hingegen leicht löslich in heissem Weingeist.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren wurde er in Form von weissen Nadeln erhalten, die bei 232° schmolzen. Der Schmelzpunkt deutete darauf, dass Diphenylharnstoff vorlag, was die Analyse auch bestätigte.

I. 0,1668 gr. Substanz gaben 0,4438 gr. Kohlensäure und 0,0850 gr. Wasser.

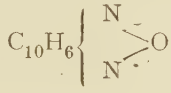
II. 0,1183 gr. Substanz gaben 14,2 cc. feuchten Stickstoff bei 15° und 707 mm. Barometerstand.

	Berechnet für $(C_6H_5 . NH)_2CO$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	73,29 %	72,78 %	—
H	5,65 %	5,68 %	—
N	13,21 %	—	13,06 %

Hierauf wurde die Lösung, aus der sich der Diphenylharnstoff ausgeschieden hatte, untersucht.

Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb ein braunes Oel, das bald zu einer klebrigen Masse erstarrte. Es wurde mit Wasserdampf destillirt. Hierbei ging ein Oel über, das

zu weissen Krystallen erstarrte. Diese wurden aus heissem Ligroin umkrystallisirt, wobei lange spitze Nadeln vom Schmelzpunkt 78° erhalten wurden, was darauf hindeutete, dass das Anhydrid des β-Naphtochinondioxims,



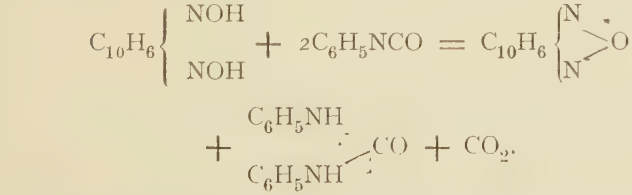
vorlag.

Die Analyse bestätigte die Vermuthung:

0,1156 gr. Substanz gaben 17,2 cc. feuchten Stickstoff bei 15° und 714 mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{10}H_6N_2O$	Gefunden
N	16,47 %	16,36 %

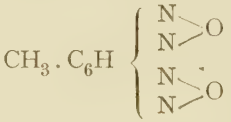
Die Producte der Einwirkung von Phenylcyanat auf β-Naphtochinondioxim sind demnach Diphenylharnstoff und das Anhydrid des Dioxims. Das Phenylcyanat hat also nur wasserentziehend auf das Dioxim eingewirkt und hat die Zersetzung erlitten, die es bei Berührung mit Wasser erfährt.



Toludichinoyltetroxim und Phenylcyanat.

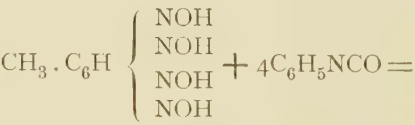
Das Toludichinoyltetroxim $CH_3 . C_6H(NOH)_4$, das Einwirkungsproduct von salzsaurem Hydroxylamin auf Dinitrosoorcin, verhält sich ganz ähnlich gegen Phenylcyanat wie das β-Naphtochinondioxim.

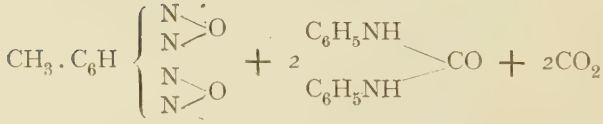
1 Mol. des Tetroxims wurden der Einwirkung von 4 Mol. Phenylcyanat (in Benzollösung) ausgesetzt. Da das Tetroxim in Benzol ziemlich schwer löslich ist, muss man längere Zeit kochen. Man findet dann als ungelösten Rückstand Diphenylharnstoff, der durch Krystallform und Schmelzpunkt identificirt wurde, während die Benzollösung das Anhydrid des Toludichinoyltetroxims,



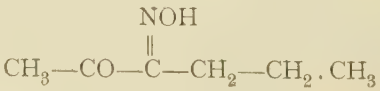
enthält. Dieses wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, worauf es den richtigen Schmelzpunkt 47° zeigte.

Also auch in diesem Falle hat das Phenylcyanat nur wasserentziehend gewirkt, wie dies durch folgende Gleichung ausgedrückt wird.





Im Weitern wurde untersucht, wie sich die den Orthochinonoximen so ähnlichen **Isonitrosoketone** gegen Phenylcyanat verhalten. Da mir ein grösseres Quantum von Isonitrosomethylbutylketon:



zur Verfügung stand, so wurden die betreffenden Reactionen mit diesem Repräsentanten der Körperklasse ausgeführt.

Isonitrosomethylbutylketon und Phenylcyanat.

Werden gleiche Moleküle dieser Körper in Benzollösung erwärmt, so erhält man nach dem Verdunsten des Benzols weisse Tafeln vom Schmelzpunkt 92—93°.

Diese besitzen, wie aus der Bildungsweise hervorgeht und die Analyse bestätigte die Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 . CO. \\ CH_3 . CH_2 . CH_2 \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup C = NO—CONH . C_6H_5$$

I. 0,1234 gr. Substanz gaben 0,2818 gr. Kohlensäure und 0,0719 gr. Wasser.

II. 0,0921 gr. Substanz gaben 9,6 cc. feuchten Stickstoff bei 18° und 709 mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	62,90 %	62,28	—
H	6,45 %	6,47	—
N	11,29 %	—	11,21

Wird die Verbindung, in Alkohol gelöst, der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin unterworfen, so erhält man beim Abkühlen lange, weisse Nadeln eines neuen Körpers.

Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol wird er in weissen Tafeln vom Schmelzpunkt 129—131° gewonnen.

Der Analyse zufolge kommt ihm die Formel:

$$C_{13}H_{17}N_3O_3$$

zu.

0,0833 gr. Substanz gaben 12,1 cc. feuchten Stickstoff bei 17° und 714 mm. Barometerstand,

	Berechnet für $C_{13}H_{17}N_3O_3$	Gefunden
N	15,97 %	15,81 %

Die Substanz ist also als:

Monocarbanilmethylpropylglyoxim

$$\begin{array}{l} CH_3 . C = NOH \\ \quad\quad | \\ C_3H_7 . C = NO . CO . NHC_6H_5 \end{array}$$

zu bezeichnen.

Methylpropylglyoxim und Phenylcyanat.

Das Einwirkungsproduct von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosomethylbutylketon, das Methylpropylglyoxim:

$$\begin{array}{l} CH_3—C=NOH \\ \quad\quad | \\ C_3H_7—C=NOH \end{array}$$

ist schon von *Schramm*[1]) beschrieben worden. Das von mir dargestellte Präparat schmolz etwas höher, als *Schramm* angibt, nämlich bei 171°; es wurde desshalb der Analyse unterworfen, welche ergab, dass das reine Product vorlag.

0,0972 gr. Substanz gaben 17,4 cc. feuchten Stickstoff bei 18° und 718 mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_2$	Gefunden
N	19,44 %	19,52 %

Es schien von Interesse, die Einwirkung von Phenylcyanat auf die Verbindung zu studiren, da sowohl ein

[1]) BB XVI, 2185.

Dicarbanilderivat, als auch ein Anhydrid, wie beim Naphtochinondioxim entstehen konnte. Der Versuch ergab, dass die Reaction in ersterem Sinne verlief.

Als eine Benzollösung des Glyoxims mit Phenylcyanat erwärmt wurde, schieden sich perlmutterglänzende Blättchen aus, die in Benzol selbst in der Wärme sehr schwer löslich waren und zum Umkrystallisiren ein grosses Quantum dieses Lösungsmittels bedurften.

Der reine Körper schmolz unter Zersetzung bei 164—170°. In Alkalien war er unlöslich.

Der Analyse zufolge war er:

Dicarbanilmethylpropylglyoxim.

$$CH_3 . C = NO . CO . NH . C_6H_5$$

$$C_3H_7 . C = NO . CO . NH . C_6H_5$$

0,0987 gr. Substanz gaben 13,3 cc. feuchten Stickstoff bei 20° und 720 mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}N_4O_4$	Gefunden
N	14,66 %	14,58 %

Der zweite Theil meiner Arbeit umfasst die folgenden Resultate:

Sowohl p- als o-Chinonoxime reagiren mit Phenylisocyanat unter Bildung von Phenylcarbaminsäureestern, den Carbanilchinonoximen.

Dargestellt wurden:

1. Carbanilchinonoxim:

$$C_6H_4 \begin{cases} O \\ NOCONHC_6H_5 \end{cases}$$

2. Carbanilthymochinonoxim:

$$C_{10}H_{12} \begin{cases} O \\ NOCONHC_6H_5 \end{cases}$$

3. Carbanil-α-Naphtochinon-α-Oxim:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} O\alpha \\ NOCONHC_6H_5\alpha \end{cases}$$

4. Carbanil-β-Naphtochinon-β-Oxim:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} O\alpha \\ NOCONHC_6H_5\beta \end{cases}$$

5. Carbanil-β-Naphtochinon-α-Oxim:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} O\beta \\ NOCONHC_6H_5\alpha \end{cases}$$

Das Carbanil-β-Naphtochinon-α-Oxim reagirt mit salzsaurem Hydroxylamin unter Bildung eines anhydridartigen Körpers

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N \\ NOCO \end{cases} > N - C_6H_5$$

Die aus Ortho-Chinonoximen entstehenden Dioxime geben mit Phenylisocyanat keine Phenylcarbaminsäureester, sondern es findet nur Wasserentziehung statt unter Bildung eines Anhydrids, Diphenylharnstoff und Kohlensäure.

Die Isonitrosoketone reagiren gleichfalls mit Phenylisocyanat. Aus dem Isonitrosomethylbutylketon wurde der Körper:

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3 . CH_2 . CH_2 \end{matrix} > C = NO . CONHC_6H_5$$

erhalten.

Dieser reagirt mit Hydroxylamin, wobei die Verbindung:

$$\begin{matrix} CH_3 . C = NOH \\ | \\ CH_3 . CH_2 . CH_2 . C = NOCONHC_6H_5 \end{matrix}$$

Monocarbanilmethylpropylglyoxim entsteht.

Die Glyoxime reagiren mit 2 Mol. Phenylisocyanat in normaler Weise, aus dem Methylpropylglyoxim entstand der Körper:

$$\begin{matrix} CH_3 . C = NOCONHC_6H_5 \\ | \\ CH_3 . CH_2 . CH_2 . C = NOCONHC_6H_5 \end{matrix}$$

Dicarbanilmethylpropylglyoxim.